

Best Available Copy

EP 0 413 909 A2  
B27K3/50-



-1- \* -

B27K3/50 (11) Veröffentlichungsnummer: **0 413 909 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90110590.8

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **B27K 3/50**

(22) Anmeldetag: 05.06.90

(30) Priorität: 23.08.89 DE 3927806

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.02.91 Patentblatt 91/09

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **DESOWAG Materialschutz GmbH**  
Rossstrasse 76 Postfach 32 02 20  
D-4000 Düsseldorf 30(DE)

(72) Erfinder: **Metzner, Wolfgang, Dr.**  
Windmühlenstrasse 53  
D-4150 Krefeld(DE)  
Erfinder: **Naczinski, Luzian**  
Nierster Strasse 18  
D-4005 Meerkamp-Lank(DE)  
Erfinder: **Wegen, Hans-Werner, Dr.**  
Niessenstrasse 25  
D-4150 Krefeld(DE)

(74) Vertreter: **Seiler, Siegfried**  
c/o **DEUTSCHE SOLVAY-WERKE GmbH**  
Langhansstrasse 6 Postfach 11 02 70  
D-5650 Solingen 11(DE)

(54) **Mittel oder Konzentrat zum Konservieren von Holz oder Holzwerkstoffen.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel oder Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen, das 0,05 bis 25 Gew.-% 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazol und 0,002 bis 5 Gew.-% Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)-methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, (±)-α-Cyano-3-phenoxy-benzyl-(±)-cis, trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, (S)-α-Cyano-3-phenoxybenzyl(1R,3R)-3(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat oder 3-Phenoxybenzyl-(±)-cis-trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat oder enantiomere Verbindungen derselben als Insektizid (Pyrethroid) und mehr als 40 Gew.-% eines Lösungs-und/oder Verdünnungsmittels sowie ggf. ein organisch-chemisches Bindemittel und/oder Fixierungsmittel, Verarbeitungsmilfsmittel, Farbstoff, Pigment, Farbstoff- oder Pigmentgemisch enthält.

EP 0 413 909 A2

## MITTEL ODER KONZENTRAT ZUM KONSERVIEREN VON HOLZ ODER HOLZWERKSTOFFEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel oder Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen auf der Basis von oder unter Mitverwendung von 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazol und mindestens eines Lösungsmittels, Verdünnungsmittels und/oder Zusatzmittels.

Die chemische Verbindung 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazol (common name: Propiconazol) ist aus der DE-PS 25 51 560 bekannt und findet als fungizid wirkendes Mittel zur Bekämpfung bestimmter Pilze und Bakterien in der Landwirtschaft Verwendung. Die in dieser Literaturstelle genannten Pilze sind jedoch weder holzverfärbend noch holzerstörend.

An ein Holzkonservierungsmittel werden jedoch Anforderungen gestellt, die über die rein fungizide Wirksamkeit desselben hinausgehen.

Ziel und Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Holzkonservierungsmittel zu finden, das gegenüber holzverfärbenden und holzerstörenden Pilzen sowie gegenüber holzschädigenden Insekten, insbesondere gegenüber holzerstörenden Bockkäfern (Cerambycidae, Lyctidae, Bostrychidae und Anobiidae) einschließlich Termiten hochwirksam ist und eine gute Langzeitwirkung aufweist, wobei die Wirksamkeit des Fungizides durch das Insektizid nicht beeinträchtigt wird bzw. umgekehrt. Darüber hinaus sollte das Holzkonservierungsmittel ein gutes Eindringvermögen im Holz und in den Holzwerkstoffen aufweisen.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß diesen Zielen und Aufgaben ein Mittel oder Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen gerecht wird, das 0,05 bis 25 Gew.-% des 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazols, 0,002 bis 5 Gew.-% Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, ( $\pm$ )- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-( $\pm$ )-cis-trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl(1R,3R)-3-(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat oder 3-Phenoxybenzyl-( $\pm$ )-cis-trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat oder enantiomere Verbindungen derselben als Insektizid (Pyrethroid) und mehr als 40 Gew.-% eines Gemisches aus Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel und/oder organisch-chemisches Bindemittel oder Fixierungsmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Farbstoff, Pigment, Farbstoff- oder Pigmentgemisch enthält.

Das Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel enthält ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwerflüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und mindestens einen Emulgator und/oder Netzmittel oder besteht daraus.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30 °C, vorzugsweise oberhalb 45 °C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige oder ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 - 220 °C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 - 220 °C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 °C - 350 °C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich 160 - 280 °C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer Ausführungsform wurden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 - 210 °C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis ca. 220 °C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise  $\alpha$ -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30 °C, vorzugsweise oberhalb 45 °C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30 °C, vorzugsweise oberhalb 45 °C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycoläther, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier-bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere

Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z. B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemisches Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das organisch-chemische Bindemittel oder Bindemittelgemisch kann ganz, vorzugsweise teilweise durch mindestens ein Fixierungsmittel oder mindestens einen Weichmacher ersetzt werden.

Dabei ist das organisch-chemische Bindemittel oder Bindemittelgemisch von 0 bis zu 75 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis zu 35 Gew.-% (bezogen auf 100 Gew.-% eingesetztes Bindemittel, berechnet als Feststoff) durch die gleichen Gewichtsmengen mindestens eines Fixierungsmittels oder mindestens eines Weichmachers ersetzt.

Als Fixierungsmittel oder Weichmacher werden vor allem solche Verbindungen eingesetzt, die neben einer gewissen Bindung oder Haftung an den Wirkstoff zusätzlich eine Verflüchtigung der Wirkstoffe und/oder eine -Kristallisation bzw. Ausfällung verhindern sollen, vorzugsweise

a) Weichmacher, z. B. Alkyl-, Aryl- oder Aralkylphthalate, vorzugsweise Dibutyl-, Dioctyl- und Benzylbutylphthalate, Alkylphosphate bzw. Phosphorsäureester, vorzugsweise Tributylphosphat, Adipate, vorzugsweise Di-(2-äthylhexyl)-adipat, Stearate und Oleate, z. B. Alkylstearate oder Alkylolate, vorzugsweise Butyloleat, Butylstearat oder Amylstearat, Bis-(dimethylbenzyl)-äther, p-Toluolsulfonsäureäthylester, Glycerinester, Glycerinäther oder höhermolekulare Glykoläther und/oder

b) Fixierungsmittel auf der Basis von Ketonen und/oder Polyvinylalkyläthern, z. B. Ketone mit Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen, vorzugsweise Benzophenon, Äthylbenzophenon; Polyvinyläther, vorzugsweise Polyvinylmethylläther.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel (anwendungsfertige Mittel) 0,2 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% des 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazols, 0,005 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% des Pyrethroids und mindestens ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder öartiges schwerflüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und einen Emulgator und/oder Netzmittel und ggf. 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% Fixierungsmittel und/oder andere Zusatzmittel als Restbestandteil.

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel (anwendungsfertige Mittel) 0,2 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% des 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazol, 0,005 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% des Pyrethroids, 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 22 Gew.-% berechnet als Feststoff, eines Kunstharzbindemittels, vorzugsweise ein Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl sowie mindestens ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder öartiges schwerflüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und einen Emulgator und/oder Netzmittel sowie ggf. Sikkative, Farbstoffe, Farbpigmente und/oder UV-Stabilisatoren als Restbestandteil.

Das erfindungsgemäße Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen enthält nach einer vorzugsweisen Ausführungsform 0,2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-%, des 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazols, 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-% des Pyrethroids und 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, (berechnet als Feststoff) mindestens eines organisch-chemischen Bindemittels und/oder Fixierungsmittels oder Weichmachers sowie zusätzlich ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder öartiges schwerflüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein Penetrationshilfsmittel und/oder Wasser und einen Emulgator und/oder Netzmittel als Restbestandteil.

Das Mittel oder Konzentrat enthält nach einer Ausführungsform als Emulgator oder Emulgatorgemisch mindestens ein eine Seitengruppe enthaltendes äthoxyliertes Phenol, vorzugsweise ein äthoxyliertes

Nonylphenol und/oder eine äthoxylierte Fettsäure.

Das Konzentrat und das daraus hergestellte Mittel zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen enthält nach einer anderen Ausführungsform ein Gemisch von Emulgatoren mit unterschiedlicher Kettenlänge, von denen mindestens ein Emulgator eine äthoxylierte Seitenkette von weniger als 10 Äthoxygruppen und von denen mindestens ein anderer Emulgator eine äthoxylierte Seitenkette von mehr als 10 Äthoxygruppen besitzt.

Vorteilhaft enthält das Konzentrat und das Mittel als wasserverdünnbares Kunstharz ein Alkydharz, das eine mittlere Öllänge besitzt. Durch die Verwendung dieses Kunstharzes wird trotz des geringen Anteiles des organisch-chemischen Lösungsmittels, z. B. auf Erdölbasis, erreicht, daß einerseits eine bessere Fixierung der Wirkstoffe erzielt und andererseits je nach Kunstharzanteil eine Filmbildung ermöglicht wird.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform ist im erfindungsgemäßen Mittel oder Konzentrat das eingesetzte 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf 100Gew.-% eingesetztes 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazol durch die gleiche Gewichtsmenge eines anderen Fungizids, vorzugsweise N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylschwefelsäurediamid (Dichlofluamid) und/oder N-(Dichlorfluormethylthio)N',N'-dimethyl-N-p-tolylsulfamid (Methyleuparen) und/oder 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazol (Azaconazol) und/oder 1-(4-Chlor-)-phenyl-3-hydroxy-3-tert.butyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan und/oder Tributylzinn-naphthenat und/oder Methylbenzimidazol-2-yl-Carbat (Carbendazim) ersetzt. Letzere Verbindung wird insbesondere in wäßrigen Formulierungen eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Mittel oder Konzentrat kann das Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)-methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat, ( $\pm$ )- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl-( $\pm$ )-cis, trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat, (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl(1R,3R)-3(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat oder 3-Phenoxybenzyl-( $\pm$ )-cis-trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat oder enantiomere Verbindungen derselben je nach Einsatzzweck vorteilhaft teilweise durch ein anderes Pyrethroid, ein insektizides Carbat oder einen insektiziden Phosphorsäureester, Thiophosphorsäureester, Dithiophosphorsäureester oder Thionophosphorsäureester ersetzt werden.

Nach einer vorzugsweisen Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel oder Konzentrat frei von aromatischen Oxyalkoholen.

Das erfindungsgemäße Mittel oder Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen gelangt gegenüber folgende holzerstörende Insekten, holzerstörende sowie holzverfärbende Pilze zum Einsatz:

#### A. Holzerstörende Insekten wie

##### A.1. Käfer :

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosus, Anobi um punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthea rugicollis, Xyleborus spec., Trypodendron spec., Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec, Dinoderus minutus.

##### A.2. Hautflügler

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

##### A.3. Termiten

Kaloterms flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonenensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

#### B. Holzerstörende Pilze wie

##### B.1. Basidiomyceten

Coniophora puteana, Coriolus versicolor, Poria placenta, Poria monticola, Poria vaporaria, Poria vaillantii, Gloeophyllum sepiarium, Gloeophyllum odoratum, Gloeophyllum abietinum, Gloeophyllum trabeum, Gloeophyllum protactum, Lentinus lepideus, Lentinus edodes, Lentinus cyathiformes, Lentinus squarrolus, Paxillus panuoides, Tyromyces palustris, Pleurotus ostreatus, Donkioporia expansa, Serpula lacrymans, Serpula himantoides, Glenospora graphii.

B.2. Deuteromyceten

Cladosporium herbarum.

B.3. Ascomyceten

Chaetomium globosum, Chaetomium alba-arenulum, Petriella setifera, Trichurus spiralis, Humicola grisea.

C. Holzverfärbende Pilze wie

C.1. Deuteromyceten

Aureobasidium pullulans, Sclerophoma pithyophila, Scopularia phycomyces, Aspergillus niger, Penicillium variabile, Trichoderma viride, Trichoderma lignorum, Dactyleum fusarioides.

C.2. Ascomyceten

Caratocystis minor.

C.3. Zygomyceten

Mucor spinosus.

D. Versuchsergebnisse

D.1. Insektizide Prüfung

Prüfung der vorbeugenden Wirkung gegenüber Eilarven des Hausbockkäfers (Hylotrupes bajulus) unter teilweiser Hinzuziehung der DIN EN 46.

Erfindungsgemäßes Holzkonservierungsmittel:	
1-[[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)	1,5 Gew.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat (Cyfluthrin)	0,01 Gew.-%
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylschwefelsäurediamid (Dichlofluanid)	0,55 Gew.-%
Alkydharz (100 %ig)	18,0 Gew.-%
Sikkative, Netzmittel Antiabsetzmittel	1,0 Gew.-%
Butyldiglykol	4,0 Gew.-%
Lösungsmittel (Gemisch aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen)	74,94 Gew.-%

EP 0 413 909 A2

	Aufgebrachte Menge an Holzkonservierungsmittel je m <sup>2</sup> Holzfläche	Versuchsdauer in Wochen	Anzahl und Zustand der Prüftiere			
			tot		lebend	
			nicht eingenagt	eingenagt	eingenagt	nicht eingenagt
5	160 g	4	10	0	0	0
10			10	0	0	0
			10	0	0	0
			10	0	0	0
15			10	0	0	0
			10	0	0	0
20	unbehandelte Kontrollproben	4	0	0	10	0
			0	0	10	0
			0	0	10	0
			0	0	10	0
			0	0	10	0
			0	0	10	0

25

30

35

40

45

50

55

D.2. Fungizide Prüfung gegenüber holzerstörende Pilze

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Erfindungsgemäßes Holzkonservierungsmittel	
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl] -1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)	1,5 Gew.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl)-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Cyfluthrin)	0,01 Gew.-%
Butyldiglykol	4,5 Gew.-%
Lösungsmittel (Gemisch aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen)	93,99 Gew.-%

Das erfindungsgemäße Mittel wird in einem Gemisch aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen gelöst, in einem 2 %igen Malzagar zugesetzt, so daß Endkonzentrationen von 0,0006 bis 0,6 % erreicht werden.

Der Agar wird in Petrischalen gegossen. Nach dem Erstarren werden die schutzmittelhaltigen Agarplatten zentral mit einem ca. 0,5 cm<sup>2</sup> großen Myzelstück der holzerstörenden Basidiomyceten *Poria placenta*, *Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor* und *Gloeophyllum trabeum* beimpft.

Nach zwölf tägiger Inkubation der Schalen bei 22-25 °C wird die Entwicklung des Pilzwachstums auf dem Nähragar im Vergleich mit der Kontrolle (wirkstofffreie Lösungsmittelkomponente) mittels planimetrischem Verfahren nach folgendem Schema beurteilt:

0 = kein Pilzwachstum (Pilzmyzel völlig inhibiert)

1 = sehr geringes Pilzwachstum (weniger als 1/3 der Oberfläche bewachsen)

2 = geringes Pilzwachstum (bis 1/2 der Oberfläche bewachsen)

3 = mittleres Pilzwachstum (bis 2/3 der Oberfläche bewachsen)

4 = starkes Pilzwachstum (mehr als 2/3 der Oberfläche bewachsen)

5 = ungehemmtes Pilzwachstum (Oberfläche völlig bewachsen)

Ergebnis:					
Prüfpilz	Schutzmittelkonzentration im Nähragar (%)				
	0	0,0006	0,006	0,06	0,6
<i>Poria placenta</i>	5(*)	5	3	1	0
<i>Coniophora puteana</i>	5(*)	3	2	1	0
<i>Coriolus versicolor</i>	5(*)	5	4	1	1
<i>Gloeophyllum trabeum</i>	4(*)	4	2	1	1

\* = Nähragar mit wirkstofffreier Lösungsmittelkomponente

Das Ergebnis zeigt, daß das erfindungsgemäße Holzkonservierungsmittel gegenüber holzerstörenden Pilzen eine eindeutige Effektivität in Form deutlicher Wachstumsinhibierungen aufweist.

### D.3. Fungizide Prüfung gegenüber holzverfärbende Pilze

Erfindungsgemäßes Holzkonservierungsmittel:	
1-[[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)	10,0 Gew.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Cyfluthrin)	0,5 Gew.-%
Alkydharz (100 %ig)	20,0 Gew.-%
Emulgator	8,0 Gew.-%
Wasser	61,5 Gew.-%

## EP 0 413 909 A2

Das Holzkonservierungsmittel (Konzentrat) wurde in Verdünnungen von 1 : 20 bis 1 : 5 im Stammscheibentest gegenüber *Aureobasidium pullulans* geprüft.

Als Prüfkörper dienen Kiefernscheiben vom Durchmesser 90 - 120 mm. Die Scheiben werden in eine Nährlösung getaucht, sterilisiert und in das zu prüfende Schutzmittel getaucht.

Anschließend werden sie in Glaspetrischalen mit einer Sporensuspension beimpft und für 3 Wochen bei 22 - 26 °C und 65 - 75 % relativer Luftfeuchte inkubiert. Anschließend erfolgt die Bonitur. Ein ausreichender Schutz ist gewährleistet, wenn sich kein Bläuebewuchs zeigt.

Ergebnis:

Verdünnung

1 : 20 nicht ausreichend

1 : 10 ausreichend

1 : 5 ausreichend

Das Ergebnis zeigt, daß das erfindungsgemäße Holzkonservierungsmittel gegenüber holzverfärbenden Pilze wirksam ist.

### Beispiele

20

25

30

35

40

45

50

55

1. Lasurartiges Holzkonservierungsmittel (farblos)	
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)	1,5 Gew.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Cyfluthrin)	0,01 Gew.-%
N-Dichlorfluormethylthio-N, N'-dimethyl-N-phenylschwefelsäurediamid (Dichlofluanid)	0,55 Gew.-%
Alkydharz (100%ig)	18,0 Gew.-%
Sikkative, Netzmittel, Antiabsetzmittel	1,0 Gew.-%
Butyldiglykol	4,0 Gew.-%
Lösungsmittel (Gemisch aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen)	74,94 Gew.-%

2. Lasurartiges Holzkonservierungsmittel (farbig)	
1-[[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)	1,5 Gew.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat (Cyfluthrin)	0,01 Gew.-%
Alkydharz (100%ig)	25,0 Gew.-%
Pigment	3,0 Gew.-%
Sikkative, Netzmittel Antiabsetzmittel	1,0 Gew.-%
Butyldiglykol	3,0 Gew.-%
Lösungsmittel (Gemisch aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen)	66,49 Gew.-%

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

3. Holzkonservierungsmittel mit grundlegender Wirkung	
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)	1,5 Gew.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat (Cyfluthrin)	0,01 Gew.-%
Alkydharz (100%ig)	9,0 Gew.-%
Butyldiglykol	3,0 Gew.-%
Sikkative	0,2 Gew.-%
Lösungsmittel (Gemisch aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen)	86,29 Gew.-%

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4. Holzkonservierungsmittel mit vorbeugender Wirkung für den Holzbau (farbig)	1,5 Gew.-% 0,01 Gew.-% 4,5 Gew.-% 93,99 Gew.-%
1-[[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol) Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Cyfluthrin) Butyldiglykol Lösungsmittel (Gemisch aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen)	



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5. Holzkonservierungsmittel mit vorbeugender Wirkung für Holzbau (farbig)	
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)	1,5 Gew.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat (Cyfluthrin)	0,05 Gew.-%
Butyldiglykol	3,0 Gew.-%
Farbstoff (Fettbraun B)	0,5 Gew.-%
Lösungsmittel (Gemisch aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen)	94,95 Gew.-%

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

6. Holzkonservierungsmittel mit bekämpfender Wirkung	
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)	2,0 Gew.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat (Cyfluthrin)	0,1 Gew.-%
Methoxypropylacetat	2,0 Gew.-%
Dibutylphthalat	4,0 Gew.-%
Lösungsmittel (Gemisch aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen)	91,9 Gew.-%

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

7. Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen	<div data-bbox="706 672 847 1822"> 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)  Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat (Cyfluthrin)  Butyldiglykol  Alkydharz (100%ig)  Lösungsmittel (Gemisch aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen) </div> <div data-bbox="706 487 847 672"> 3,0 Gew.-%  0,20 Gew.-%  2,0 Gew.-%  10,0 Gew.-%  84,80 Gew.-% </div>
-------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

8. Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen	10,0 Gew.-%
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)	0,5 Gew.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Cyfluthrin)	3,0 Gew.-%
Butyldiglykol	15,0 Gew.-%
Alkydharz (100%ig)	71,5 Gew.-%
Lösungsmittel (Gemisch aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen)	

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

9. Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen, wasserverdünubar	
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)	10,0 Gew.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat (Cyfluthrin)	0,5 Gew.-%
Alkydharz (100%ig)	20,0 Gew.-%
Emulgator	8,0 Gew.-%
Wasser	61,5 Gew.-%

10. Lasurartiges Holzkonservierungsmittel, wasserverdünubar	1,5 Gew.-%
1-[[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl] methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)	0,01 Gew.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat (Cyfluthrin)	0,5 Gew.-%
Methyl-benzimidazol-2-yl-carbammat (Carbendazim)	18,0 Gew.-%
Alkydharz (100%ig)	2,0 Gew.-%
Emulgator	2,5 Gew.-%
Pigmente	1,0 Gew.-%
Sikkative, Netzmittel Antiabsetzmittel	3,0 Gew.-%
Butyldiglykol	
Wasser	71,49 Gew.-%

## Ansprüche

- 5 1. Mittel oder Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen auf der Basis von oder unter Mitverwendung von 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazol und mindestens eines Lösungsmittels, Verdünnungsmittels und/oder Zusatzmittels, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel oder Konzentrat
- 10 0,05 bis 25 Gew.-%  
des 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazols,  
0,002 bis 5 Gew.-%  
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)-methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, ( $\pm$ )  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl-( $\pm$ )-cis, trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl(1R,3R)-3(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat oder 3-Phenoxybenzyl-( $\pm$ )-cis-trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat oder enantiomere Verbindungen derselben als Insektizid (Pyrethroid) und
- 15 mehr als 40 Gew.-%  
eines Gemisches aus Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel und/oder organisch-chemisches Bindemittel und/oder Fixierungsmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Farbstoff, Pigment, Farbstoff- oder Pigmentgemisch enthält.
- 20 2. Mittel oder Konzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder öartiges schwerflüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und mindestens einen Emulgator und/oder Netzmittel enthält oder daraus besteht.
- 25 3. Mittel oder Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel (anwendungsfertige Mittel)  
0,2 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise
- 30 0,5 bis 2 Gew.-%  
des 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazols,  
0,005 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise  
0,01 bis 0,5 Gew.-%  
des Pyrethroids
- 35 und mindestens ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder öartiges schwerflüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und Emulgator und/oder Netzmittel und ggf.  
0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise
- 40 0,1 bis 3 Gew.-%  
Fixierungsmittel und/oder andere Zusatzmittel als Restbestandteil enthält.
4. Mittel zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel (anwendungsfertige Mittel)  
0,2 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise
- 45 0,5 bis 2 Gew.-%  
des 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazols,  
0,005 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise  
0,01 bis 0,5 Gew.-%  
des Pyrethroids,
- 50 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise  
5 bis 22 Gew.-% berechnet als Feststoff,  
eines Kunstharzbindemittels, vorzugsweise ein Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl sowie mindestens ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder öartiges schwerflüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und Emulgator und/oder Netzmittel sowie ggf. Sikkative, Farbstoffe, Farbpigmente, Antiabsetzmittel und/oder UV-Stabilisatoren als Restbestandteil enthält.
- 55 5. Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch

- gekennzeichnet, daß das Konzentrat  
 0,2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise  
 3 bis 8 Gew.-%,  
 des 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazols,  
 5 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise  
 0,5 bis 1 Gew.-%  
 des Pyrethroids und  
 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise  
 10 bis 30 Gew.-%,  
 10 (berechnet als Feststoff) mindestens eines organisch-chemischen Bindemittels und/oder Fixierungsmittels  
 oder Weichmachers sowie zusätzlich ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch  
 und/oder ein öliges oder öartiges schwerflüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmit-  
 telgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder  
 ein Penetrationshilfsmittel und/oder Wasser und einen Emulgator und/oder Netzmittel als Restbestandteil  
 15 enthält.  
 6. Mittel oder Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen nach einem oder mehreren der  
 Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das 1-[[2-(2,4- chlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]-  
 methyl]-1H-1,2,4-triazol  
 von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise  
 20 von 0,5 bis 25 Gew.-%  
 (bezogen auf 100 Gew.-% eingesetztes 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-  
 1,2,4-triazol durch die gleiche Gewichtsmenge eines anderen Fungizids, vorzugsweise N-  
 Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylschwefelsäurediamid und/oder N-(Dichlorfluormethylthio)-  
 N',N'-dimethyl-N-p-tolylsulfamid und/oder 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-tria-  
 25 zol und/oder 1-(4-Chlor-)phenyl-3-hydroxy-3-tert.-butyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan und/oder Tributylzinn-  
 naphthenat und/oder Methyl-benzimidazol-2-yl-carbamat ersetzt ist.  
 7. Mittel oder Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen nach einem oder mehreren der  
 Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel oder Konzentrat frei von aromatischen  
 Oxyalkoholen ist.  
 30 8. Mittel oder Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen nach einem oder mehreren der  
 Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittels oder  
 Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lö-  
 sungsmittelgemisch, vorzugsweise ein Hydroxy- und/oder Ester- und/oder Äthergruppen enthaltendes  
 aliphatisches organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt ist.  
 35

40

45

50

55





-1- \* -

B27K3/50



Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 413 909 A3**

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90110590.8

5 Int. Cl. 5: **B27K 3/50**

22 Anmeldetag: 05.06.90

30 Priorität: 23.08.89 DE 3927806

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.02.91 Patentblatt 91/09

34 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

38 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 05.06.91 Patentblatt  
91/23

71 Anmelder: **DESOWAG Materialschutz GmbH**  
**Rossstrasse 76 Postfach 32 02 20**  
**W-4000 Düsseldorf 30(DE)**

72 Erfinder: **Metzner, Wolfgang, Dr.**  
**Windmühlenstrasse 53**  
**W-4150 Krefeld(DE)**  
Erfinder: **Naczinski, Luzian**  
**Nierster Strasse 18**  
**W-4005 Meerkamp-Lank(DE)**  
Erfinder: **Wegen, Hans-Werner, Dr.**  
**Niessenstrasse 25**  
**W-4150 Krefeld(DE)**

73 Vertreter: **Seiler, Siegfried**  
**c/o DEUTSCHE SOLVAY-WERKE GmbH**  
**Langhansstrasse 6 Postfach 11 02 70**  
**W-5650 Solingen 11(DE)**

54 Mittel oder Konzentrat zum Konservieren von Holz oder Holzwerkstoffen.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel oder Konzentrat zum Konservieren von Holz und Holzwerkstoffen, das 0.05 bis 25 Gew.-% 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazol und 0.002 bis 5 Gew.-% Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)-methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, (z)-α-Cyano-3-phenoxy-benzyl-(z)-cis- trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, (S)-α-Cyano-3-phenoxybenzyl(1R,3R)-3(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat oder 3-Phenoxybenzyl-(z)-cis-trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat oder enantiomere Verbindungen derselben als Insektizid (Pyrethroid) und mehr als 40 Gew.-% eines Lösungs- und oder Verdünnungsmittels sowie ggf. ein organisch-chemisches Bindemittel und oder Fixierungsmittel, Verarbeitungsmittel, Farbstoff, Pigment, Farbstoff- oder Pigmentgemisch enthält.

EP 0 413 909 A3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 269 817 (DESOWAG) " Ganzes Dokument "	1-8	B 27 K 3/50
Y	EP-A-0 148 526 (JANSSEN PHARMACEUTICA N.V.) " Seite 10, Beispiel 2; Anspruch 1; Seiten 1-2 "	1-8	
D,A	DE-A-2 551 560 (JANSSEN PHARMACEUTICA N.V.) " Tabelle I "	1-8	
P,A	EP-A-0 370 665 (TROY CHEMICAL CORP.) " Ansprüche 1-9 "	1-8	
A	FR-A-2 383 764 (DESOWAG) " Seite 7, Zeilen 19-28 "	1,2,3,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B 27 K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		22 Februar 91	
		Prüfer	
		FLETCHER A.S.	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet			
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument			
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument			
8 : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

TRANSLATION FROM GERMAN OF EP 0 413 909 A2

Date of filing: 5 June 1990

Applicant: DESOWAG Materialschutz GmbH of Duesseldorf

## **Medium or Concentrate for Preserving Wood or Wood Materials**

### **Abstract**

The present invention relates to a medium or concentrate for preserving wood and wood materials, which contains 0.05 to 25 wt.-% of 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole and 0.002 to 5 wt.-% of cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)-methyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate, ( $\pm$ )- $\alpha$ -cyano-3-phenoxy-benzyl-( $\pm$ )-cis, trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate, (S)- $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl(1R, 3R)-3(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate or 3-phenoxybenzyl-( $\pm$ )-cis-trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate or enantiomeric compounds of same as insecticide (pyrethroid) and more than 40 wt.-% of a solvent and/or diluent, as well as, in some cases, organochemical binding agents and/or fixatives, working adjuvants, dye, pigment, or dye or pigment mixture.

The present invention relates to a medium or concentrate for the preservation of wood and wood materials on the basis of, or with the accompanying use of 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole and at least one solvent.

The chemical compound 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole (common name: propiconazole) is disclosed in German Patent 25 51 560 and is used as an agent for fungicidal action for combating certain fungi and bacteria in agricultural use. The fungi named in this patent, however, neither discolors nor destroys wood.

However, a wood preservative must, however, satisfy requirements which go beyond purely fungicidal effectiveness.

It was therefore the aim and purpose of the present invention to find a wood preservative which will be highly effective against wood discoloring and wood destroying fungi as well as against wood-damaging insects, especially against wood destroying buck beetles (Cerambycidae, Lyctidae, Bostrychidae and Anobiidae), including termites, and has good long-term action, while the effectiveness of the fungicide will not be impaired by the insecticide or vice versa. Furthermore, the wood preservative must have good ability to penetrate into the wood and wood materials.

According to the invention, it has been found that these aims and purposes are satisfied by a medium or concentrate for the preservation of wood and wood materials which contains 0.05 to 25 wt.-% of 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole, 0.002 to 5 wt.-% of cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)-methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate, ( $\pm$ )- $\alpha$ -cyano-3-phenoxy-benzyl-( $\pm$ )-cis, trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate, (S)- $\alpha$ -cis-trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate or 3-phenoxybenzyl-( $\pm$ )-cis-trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate or enantiomeric compounds of same as insecticide (pyrethroid) and more than 40 wt.-% of a mixture of solvents and/or diluents and/or organochemical binding agents or fixatives, working adjuvants, dye, pigment, or dye or pigment mixture.

The solvent and/or diluent contains an organochemical solvent or solvent mixture and/or an oily or oil-like low-volatility organochemical solvent or solvent mixture and/or a polar organochemical solvent or solvent mixture and/or water and at least one emulsifier and/or wetting agent or consist thereof.

Preferably used organochemical solvents are oily or oil-like solvents with an evaporation number greater than 35 and a flash point above 30°C, preferably

above 45°C. Mineral oils of this kind or aromatic fractions thereof or solvent mixtures containing mineral oil, such as turpentine substitute, petroleum and/or alkylbenzene are used as low-volatility, water-insoluble, oily or oil-like solvents of this kind.

Used advantageously are mineral oils with a boiling range of 170 - 220°C, turpentine substitute with a boiling range of 170 - 220°C, spindle oil with a boiling range of 250°C to 350°C, petroleum or aromatics with a boiling range of 160 - 280°C, turpentine oil and the like.

In one embodiment, liquid aliphatic hydrocarbons with a boiling range of 180 - 210°C or high-boiling mixtures of aromatic and aliphatic hydrocarbons with a boiling range of 180 to about 220°C and/or spindle oil and/or monochloronaphthalene, preferably  $\alpha$ -monochloronaphthalene, are used.

The organic, low-volatility oily or oil-like solvents with an evaporation number above 35 and a flash point above 30°C, preferably above 45°C, can be partially replaced by easily volatile or medium-volatile organochemical solvents, provided that the solvent mixture likewise has an evaporation number above 35 and a flash point above 30°C, preferably above 45°C, and that the insecticide-fungicide mixture is soluble or emulsifiable in this solvent mixture.

In a preferred embodiment a portion of the organochemical solvent or solvent mixture is replaced by an aliphatic polar organochemical solvent or solvent mixture. Preferably, aliphatic organochemical solvents containing hydroxyl and/or ester and/or ether groups are used, such as for example glycol ethers, esters, or the like.

Used in the scope of the present invention are the known synthetic resins which can be diluted with water and/or which are soluble or dispersible or emulsifiable synthetic resins and/or binding drying oils, especially binding agents consisting of or containing an acrylic resin, a vinyl resin such as polyvinyl acetate, polyester resin, polycondensation or polyaddition resin, polyurethane resin, alkyd resin or modified alkyd resin, phenolic resin, hydrocarbon resin such as indene-coumarone resin, silicone resin, drying vegetable and/or drying oils and/or physically drying binding agents on the basis of a natural and/or synthetic resin.

The synthetic resin used as binding agent can be in the form of an emulsion, dispersion or solution. Also, bitumen or bituminous substances can be used as binding agents up to 10 wt.-%. Known dyes, pigments, water-repellent agents, odor correcting agents and inhibitors or anticorrosives and the like can be used additionally.

As organochemical binding agent according to the invention, at least an alkyd resin

or modified alkyd resin and/or a drying vegetable oil are contained in the medium or in the concentrate. Preferred according to the invention are alkyd resins with an oil content of more than 45 wt.-%, preferably 50 to 68 wt.-%.

The organochemical binding agent or binding agent mixture can be replaced entirely, but preferably partially, by at least one fixative or at least one plasticizer.

In that case the organochemical binding agent or binding agent mixture of 0 to 75 wt.-%, preferably of 0.01 to 35 wt.-% (with respect to 100 wt.-% of the binding agent used, reckoned as solid) is replaced by the same amounts by weight of at least one fixative or at least one plasticizer.

Used as fixatives or plasticizers are primarily those compounds which are intended to prevent, in addition to a certain binding or adhesion to the active agent, also any volatilization of the active agents and/or crystallization or precipitation thereof, preferably:

- a) plasticizers, e.g., alkyl, aryl or aralkyl phthalates, preferably dibutyl, dioctyl and benzyl butyl phthalates, alkylphosphates or phosphoric acid esters, preferably tributyl phosphate, adipates, preferably di-(2-ethylhexyl) adipate, stearates and oleates, e.g., alkyl stearates or alkyl oleates, preferably butyl oleate, butyl stearate or amyl stearate, bis-(dimethylbenzyl)-ether, p-toluenesulfonic acid ethyl ester, glycerin ester, glycerin ether or glycol ethers of higher molecular weight, and/or
- b) fixatives on the basis of ketones and/or polyvinylalkyl ethers, e.g., ketones with alkyl, aryl or aralkyl groups, preferably benzophenone, ethylbenzophenone; polyvinyl ether, preferably polyvinyl methyl ether.

According to a preferred embodiment the medium (ready-to-use medium) contains 0.2 to 3 wt.-%, preferably 0.5 to 2 wt.-% of the 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole, 0.005 to 1 wt.-%, preferably 0.01 to 0.5 wt.-% of the pyrethroid, and at least one organochemical solvent or solvent mixture and/or one oily or oil-like low-volatility organochemical solvent or solvent mixture, and/or a polar organochemical solvent or solvent mixture and/or water and an emulsifier and/or wetting agent and, in some cases, 0 to 5 wt.-%, preferably 0.2 to 3 wt.-% of fixative and/or other additives as the remaining component.

According to another preferred embodiment, the medium (ready-to-use medium) contains 0.2 to 3 wt.-%, preferably 0.5 to 2 wt.-% of the 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole, 0.005 to 1 wt.-%, preferably 0.01 to 0.5 wt.-% of the pyrethroid, 2 to 30 wt.-%, preferably 5 to 22 wt.-% reckoned as solid, of a synthetic resin binding agent, preferably an alkyd resin and/or a drying

vegetable oil as well as at least one organochemical solvent or solvent mixture and/or an oily or oil-like low-volatility organochemical solvent or solvent mixture and/or a polar organochemical solvent or solvent mixture and/or water and an emulsifier and/or wetting agent, as well as, in some cases, desiccants, dyes, pigments and/or UV stabilizers as remaining component.

The concentrate according to the invention for the preservation of wood and wood material contains, in a preferred embodiment, 0.2 to 25 wt.-%, preferably 3 to 8 wt.-% of the 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole, 0.05 to 5 wt.-%, preferably 0.5 to 1 wt.-% of the pyrethroid, and 5 to 40 wt.-%, preferably 10 to 30 wt.-% (reckoned as solid) of at least one organochemical binding agent and/or fixative or plasticizer, as well as additionally an organochemical solvent or solvent mixture and/or an oily or oil-like, low-volatility organochemical solvent or solvent mixture and/or a polar organochemical solvent or solvent mixture and/or a penetration adjuvant and/or water and an emulsifier and/or wetting agent as remaining component.

The medium or concentrate contains, in on embodiment, as emulsifier or emulsifier mixture at least one ethoxylated phenol containing a side group, preferably an ethoxylated nonylphenol and/or an ethoxylated fatty acid.

The concentrate and the medium prepared therefrom for the preservation of wood and wood materials contains in another embodiment a mixture of emulsifiers with different chain length, of which at least one emulsifier contains an ethoxylated side chain of less than 10 ethoxy groups, and of which at least one other emulsifier has an ethoxylated side chain of more than 10 ethoxy groups.

Advantageously, the concentrate and the medium contains as a synthetic resin dilutable with water an alkyl resin having a medium oil length. By the use of this synthetic resin, in spite of the low content of the organochemical solvent, on a petroleum basis for example, it is brought about that, on the one hand, a better fixation of the active agents is achieved, and on the other hand film formation is made possible depending on the synthetic resin content.

According to an advantageous embodiment, the 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole used, of 0 to 50 wt.-%, preferably of 0.5 to 25 wt.-% (with respect to 100 wt.-% of the 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole used) is replaced by the same amount by weight of another fungicide, preferably N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfuric acid diamide (dichlorfluamide) and/or N-(dichlorofluormethylthio)N',N'-dimethyl-N-p-tolylsulfamide (methyl euparene) and/or 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole (azaconazole) and/or 1-(4-chloro-)-phenyl-3-hydroxy-3-tert.butyl-4-(1,2, 4-triazol-1-yl) butane and/or

tributyltin naphthenate and/or methylbenzimidazol-2-yl carbamate (carbendazim). The latter compound is used especially in aqueous formulations.

In the medium or concentrate of the invention the cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)-methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate, ( $\pm$ )- $\alpha$ -cyano-3-phenoxy-benzyl-( $\pm$ )-cis, trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate, (S)- $\alpha$ -cis,trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate or 3-phenoxybenzyl-( $\pm$ )-cis-trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate or enantiomeric compounds thereof are advantageously partially replaced by another pyrethroid, an insecticidal carbamate or an insecticidal phosphoric acid ester, thiophosphoric acid ester or thionophosphoric acid ester.

According to a preferred embodiment, the medium or concentrate according to the invention is free from aromatic oxyalcohols.

The medium or concentrate according to the invention for the preservation of wood and wood materials is used against the following wood-destructive insects, and wood-destructive and wood discoloring fungi:

A. Wood-destructive insects such as:

A.1. Beetles:

*Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosus*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*,  
*Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthea rugicollis*,  
*Xyleborus spec.*, *Tryptodendron spec.*,  
*Apate monachus*, *Bostrychus capucinus*, *Heterbostrychus brunneus*,  
*Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*.

A.2. Hymenoptera

*Sirex juvencus*, *Urocorus gigas*, *Urocorus gignis laignus*, *Urocorus augur*.

A.3. Termites

*Kaloterms flavicollis*, *Cryptoterms brevis*,  
*Heteroterms indicola*, *Reticuliterms flavipes*, *Reticuliterms santonensis*,  
*Reticuliterms lucifugus*, *Mastoterms darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptoterms formosanus*.



**B. Wood-destructive fungi, such as:****B1. Basidiomycetes**

Coniophora puteana, Coriolus versicolor, Poria placenta, Poria monticola, Poria vaporaria, Poria vaillantii, Gloeophyllum sepiarium, Gloeophyllum adorum, Gloeophyllum abietinum, Gloeophyllum trabeum, Gloeophyllum protactum, Lentinus lepideus, Lentinus edodes, Lentinus cyathiformes, Lentinus squarulosus, paxillus panuoides, Tyromyces palustris, Pleurotus ostreatus, Donkioporia expansa, Serpula lacrymans, Serpula himantoides, Gleospora graphii.

**B.2. Deuteromycetes**

Cladosporium herbarum.

**B.3. Ascomycetes**

Chaetomium globosum, Chaetomium alba-arenulum, Petriella selifera, Trichurus siralis, Humicola grisea.

**C. Wood discoloring fungi, such as:****C.1. Deuteromycetes**

Aureobasidium pullulans, Sclerophoma pithyophila, Scopularia phycomyces, Aspergillus niger, Penicillium variabile, Trichoderma viride, Trichoderma lignorum, Dactyleum fusarioides.

**C2. Ascomycetes**

Caratocystis minor.

**C.3. Zygomycetes**

Mucor spinosus

**D. Experimental Results****D.1. Insecticide testing**

Testing of preventative action against egg larvae of the house buck beetle (Hylotrupes bajulus), bringing in the DIN EN 46 standard in some cases.

Wood preservative according to the invention	
1-[[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole (Propiconazole)	1.5 wt.-%
cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)-methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.01 wt.-%
N-dichlorofluoromethylthio-N', N'-dimethyl-N-henyl sulfuric acid diamide (Dichlofluamide)	0.55 wt.-%
Alkyd resin (100%)	18.0 wt.-%
Desiccant, wetting agent, anti-settling agent	1.0 wt.-%
Butyl diglycol	4.0 wt.-%
Solvent (mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons)	74.94 wt.-%

Amount of wood preservative applied per m <sup>2</sup> of wood surface	Time in weeks	Number and State of Experimental Animals			
		dead		alive	
		Did not bore in	Bored in	Bored in	Did not bore in
160 grams	4	10	0	0	0
		10	0	0	0
		10	0	0	0
		10	0	0	0
		10	0	0	0
		10	0	0	0
untreated control specimens	4	0	0	10	0
		0	0	10	0
		0	0	10	0
		0	0	10	0
		0	0	10	0
		0	0	10	0

## D.2. Fungicide Tests on Wood-Destroying Fungi

Wood Preservative According to the Invention	
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole (Propiconazole)	1.5 wt.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.01 wt.-%
Butyl diglycol	4.5 wt.-%
Solvent (Mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons)	93.99 wt.-%

The medium according to the invention is dissolved in a mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons, added to a 2% malt agar, so that final concentrations of 0.0006 to 06% were reached.

The agar is poured into Petri dishes. After it stiffens the agar plates containing the preservative are inoculated in the center with a piece of the mycelium of the wood-destroying *Basidiomyces Porio placenta*, *Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor* and *Gleophyllum trabeum*.

After twelve days of incubating the dishes at 22-25°C the development of the fungal growth on the nutrient agar in comparison with the control (solvent component free of the active agent) by a planimetric method according to the following plan:

0 = no fungal growth (fungus mycelium completely inhibited)

1 = very little fungal growth (less than 1/3 of the surface overgrown)

2 = slight fungal growth (up to 1/2 of the surface overgrown)

3 = medium fungal growth (up to 2/3 of the surface overgrown)

4 = strong fungal growth (more than 2/3 of the surface overgrown)

5 = uninhibited fungal growth (surface entirely overgrown)

Results:					
	Concentration of the agent in the nutrient agar (%)				
Test fungus	0	0.0006	0.006	0.06	0.6
<i>Poria placenta</i>	5*	5	3	1	0
<i>Coniophora puleana</i>	5*	3	2	1	
<i>Coriolus versicolor</i>	5*	5	4	1	
<i>Gleophyllum trabeum</i>	5*	4	2	1	

\* = Nutrient agar with solvent component containing no active agent

The results show that the wood preservative of the invention is clearly effective against wood-destroying fungi through a decided inhibition of growth.

## D.3. Fungicide Test Against Wood Discoloring Fungi

Wood preservative according to the invention	
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole (Propiconazole)	10.0 wt.-%
Cyano-(-4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl-3-(2,2-dichloro-ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.5 wt.-%
Alkyd resin (100%)	20.0 wt.-%
Emulsifier	8.0 wt.-%
Water	61.5 wt.-%

The wood preservative (concentrate) was subjected to the pine disk test in dilutions of 1 : 20 to 1 : 5 against *Aurobasidium pullulans*.

The test specimens were pine disks of 90 to 120 millimeters in diameter. The disks are dipped in a nutrient solution, sterilized and dipped into the preservative.

Then they are inoculated with a suspension of spores in glass Petri dishes and incubated at 22 - 26°C and 65 - 75% relative humidity. Then the appraisal is made. Sufficient protection is assured if no bluish growth appears.

Result:

Dilution

1 : 20 insufficient

1 : 10 sufficient

1 : 5 sufficient

The result shows that the wood preservative of the invention is effective against wood-destroying fungi.

Examples



1. Glaze-like Wood Preservative (colorless)	
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole (Propiconazole)	1.5 wt.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.01 wt.-%
N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfuric acid diamide (Dichlofluanide)	0.55 wt.-%
Alkyd resin (100%)	18.0 wt.-%
Desiccants, wetting agent, anti-settling agent	1.0 wt.-%
Butyl glycol	4.0 wt.-%
Solvent (mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons	74.94 wt.-%

2. Glaze-like Wood Preservative (colored)	
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole (Propiconazole)	1.5 wt.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.01 wt.-%
Alkyd resin (100%)	25.0 wt.-%
Pigment	3.0 wt.-%
Desiccants, wetting agent, anti-settling agent	1.0 wt.-%
Butyl diglycol	3.0 wt.-%
Solvent (mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons)	66.49 wt.-%

3. Wood Preservative with Priming Action	
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole	1.5 wt.-%
Cyano-(-4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.01 wt.-%
Alkyd resin (100%)	9.0 wt.-%
Butyl diglycol	3.0 wt.-%
Desiccants	0.2 wt.-%
Solvent (mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons)	86.29 wt.-%

4. Wood Preservative with Preventative Action for Wood Construction (colored)	
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole	1.5 wt.-%
Cyano-(-4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.01 wt.-%
Butyl diglycol	4.5 wt.-%
Solvent (mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons)	93.99 wt.-%

5. Wood Preservative with Preventative Action for Wood Construction (colored)	
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole	1.5 wt.-%
Cyano-(-4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.05 wt.-%
Butyl diglycol	3.0 wt.-%
Dye (rich brown B)	0.5 wt.-%
Solvent (mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons)	94.95 wt.-%

6. Wood Preservative with Killing Action	
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole	2.0 wt.-%
Cyano-(-4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.1 wt.-%
Methoxypropyl acetate	2.0 wt.-%
Dibutylphthalate	4.0 wt.-%
Solvent (mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons)	91.9 wt.-%

7. Concentrate for the Preservation of Wood and Wood Materials	
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole	3.0 wt.-%
Cyano-(-4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.20 wt.-%
Butyl diglycol	2.0 wt.-%
Alkyd resin (100%)	10.0 wt.-%
Solvent (mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons)	84.80 wt.-%

8. Concentrate for the Preservation of Wood and Wood Materials	
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole	10.0 wt.-%
Cyano-(-4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.5 wt.-%
Butyl diglycol	3.0 wt.-%
Alkyd resin (100%)	15.0 wt.-%
Solvent (mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons)	71.5 wt.-%



9. Concentrate for the Preservation of Wood and Wood Materials, for dilution with water	
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole	10.0 wt.-%
Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.5 wt.-%
Alkyd resin (100%)	20.0 wt.-%
Emulsifier	8.0 wt.-%
Water	61.5 wt.-%

10. Glaze-like Wood Preservative, for dilution with water	
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole (Propiconazole)	1.5 wt.-%
Cyano-(-4-fluoro-3-phenoxyphenylmethyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Cyfluthrin)	0.01 wt.-%
Methyl-benzimidazol-2-yl-carbamate (Carbendazim)	0.5 wt.-%
Alkyd resin (100%)	18.0 wt.-%
Pigments	2.0 wt.-%
Desiccants, wetting agent, anti-settling agent	1.0 wt.-%
Butyl diglycol	3.0 wt.-%
Water	71.49 wt.-%

## Claims

1. Medium or concentrate for the preservation of wood and wood materials on the basis of or with the concomitant use of 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole and at least one solvent, diluent and/or additive, characterized in that the medium or concentrate contains  
0.05 to 25 wt.-%  
of the 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole,  
0.002 to 5 wt.-%  
of cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)-methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate, ( $\pm$ ) $\alpha$ -cyano-3-phenoxy-benzyl-( $\pm$ )-cis, trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate, trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate, (S)- $\alpha$ -cis-trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate or 3-phenoxybenzyl-( $\pm$ )-cis-trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate or enantiomeric compounds of same as insecticide (Pyrethroid) and more than 40 wt.-%  
of a mixture of solvents and/or diluents and/or organochemical binding agents and/or fixatives, working adjuvants, dye, pigment, dye or pigment mixture.
2. Medium or concentrate according to claim 1, characterized in that the solvent and/or diluent is an organochemical solvent or solvent mixture and/or an oily or oil-like, low-volatility organochemical solvent or solvent mixture and/or a polar organochemical solvent or solvent mixture and/or water, and contains or consists of at least one emulsifier and/or wetting agent.
3. Medium or concentrate for the preservation of wood and wood materials according to claims 1 or 2, characterized in that the medium (medium ready to apply) contains  
0.2 to 3 wt.-%,  
preferably 0.5 to 2 wt.-%  
of the 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole  
0.005 to 1 wt.-%,  
preferably 0.01 to 0.5 wt.-%  
of the pyrethroid  
and at least one organochemical solvent or solvent mixture and/or an oily or oil-like low-volatility organochemical solvent or solvent mixture and/or a polar organochemical solvent or solvent mixture and/or water and emulsifier and/or wetting agent and, in some cases,  
0 to 5 wt.-%,  
preferably 0.1 to 3 wt.-%

of fixatives and/or other additives as remaining component.

4. Medium for the preservation of wood and wood materials according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the medium (medium ready to apply) contains  
0.2 to 3 wt.-%,  
preferably 0.5 to 1 wt.-%  
of the 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole,  
0.005 to 1 wt.-%,  
preferably 0.01 to 0.5 wt.-%,  
of the pyrethroid,  
2 to 30 wt.-%,  
preferably 5 to 22 wt.-% reckoned as solid,  
of a synthetic resin binding agent, preferably an alkyd resin and/or a drying vegetable oil, as well as at least one organochemical solvent or solvent mixture and/or a polar organochemical solvent or solvent mixture and/or water and emulsifier and/or wetting agent, as well as, in some cases, desiccants, dyes, pigments, anti-settling agents and/or UV stabilizers as the remaining component.
5. Concentrate for the preservation of wood and wood materials according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the concentrate contains  
0.2 to 25 wt.-%,  
preferably 3 to 8 wt.-%,  
of the 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole,  
0.05 to 5 wt.-%,  
preferably 0.5 to 1 wt.-%,  
of the pyrethroid, and  
5 to 40 wt.-%,  
preferably 10 to 30 wt.-%,  
(reckoned as solid) of at least one organochemical binding agent and/or fixative or plasticizer as well as additionally an organochemical solvent or solvent mixture and/or an oil or oil-like low-volatility organochemical solvent or solvent mixture and/or a polar organochemical solvent or solvent mixture and/or a penetration adjuvant and/or water and an emulsifier and/or wetting agent as the remaining component.
6. Medium or concentrate for the preservation of wood and wood materials according to one or more of claims 1 to 5, characterized in that the 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole is replaced by the same amount by weight of another fungicide, preferably N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfuric acid diamide

and/or N-(dichlorofluoromethylthio)-N',N'-dimethyl-N-p-tolylsulfamide and/or 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1-H-1,2,4-triazole and/or 1-(4-chlor-phenyl)-3-hydroxy-3-tert.butyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-butane and/or tributyltin naphthenate and/or methyl-benzimidazol-2-yl-carbamate.

7. Medium or concentrate for the preservation of wood and wood materials according to one or more of claims 1 to 6, characterized in that the medium or concentrate is free of aromatic oxyalcohols.
8. Medium or concentrate for the preservation of wood and wood materials according to one or more of claims 1 to 7, characterized in that a portion of the organochemical solvent or solvent mixture is replaced by an aliphatic polar organochemical solvent or solvent mixture, preferably an aliphatic organochemical solvent or solvent mixture containing a hydroxy and/or ester and/or ether groups.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**